

ADHERENT COMPOSITION

Patent Number: JP2000230091
Publication date: 2000-08-22
Inventor(s): SAKAGUCHI MASAFUMI; TAKASE JUNYA
Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2000230091
Application Number: JP19990035250 19990215
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L23/20; C08K5/541; C08L63/00; C08L83/05; C09J123/22; C09J163/00; C09J183/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adherent composition which can show good adhesive properties to plastic substrates such as polycarbonate resins and epoxy resins at a relatively low curing temperature of 100 deg.C or below, for example, at 80 deg.C.

SOLUTION: The composition comprises (A) a saturated hydrocarbon polymer with a number-average molecular weight of 2,000-30,000 which has at least 1.2 alkenyl groups capable of hydrosilylating in the molecule on an average, (B) an organosilicon compound containing at least 2 silicon-linked hydrogen atoms in the molecule on an average, (C) a hydrosilylating catalyst, (D) an alicyclic epoxy resin having at least 2 epoxy groups in the molecule, (E) an aluminum chelate compound, and (F) a hydrolyzable silicon compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-230091
(P2000-230091A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード* (参考) |
|-------------------------------------|------|----------------|--------------|
| C 0 8 L 23/20 | | C 0 8 L 23/20 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 5/541 | | C 0 8 K 5/54 | A 4 J 0 4 0 |
| C 0 8 L 63/00 | | C 0 8 L 63/00 | Z |
| 83/05 | | 83/05 | |
| C 0 9 J 123/22 | | C 0 9 J 123/22 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平11-35250

(22) 出願日 平成11年2月15日 (1999.2.15)

(71) 出願人 000000941

鎭瀬化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 坂口 雅史

加古川市加古川町溝之口2丁目109ジョネ

ハイツ2-A

(72) 発明者 高瀬 純治

明石市西明石町5丁目5番20号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着性組成物

(57) 【要約】

【課題】飽和炭化水素系重合体をベースとしたヒドロシリル化により硬化する液状ゴムにおいては、従来、100℃以下、例えば80℃以下の硬化温度での接着性は確保できていない。さらにプラスチック基材に対する接着性は全体的に低く、満足し得るものではなかった。

【解決手段】(A) 平均して1分子中に少なくとも1.2個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する数平均分子量2000~30000の飽和炭化水素系重合体、(B) 平均して1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有する有機ケイ素化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒、(D) 分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する環式脂肪族エポキシ樹脂、

(E) アルミキレート化合物、(F) 加水分解性ケイ素化合物からなる接着性組成物により、上記目的を達成するに至った。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 平均して1分子中に少なくとも1、2個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する数平均分子量2000～30000の飽和炭化水素系重合体、(B) 平均して1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有する有機ケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) 環式脂肪族エポキシ樹脂、(E) アルミキレート化合物、(F) 加水分解性ケイ素基を有する化合物からなる接着性組成物。

【請求項2】 上記(A)～(F)成分に(G)環式脂肪族エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂を少なくとも1種加えた請求項1記載の接着性組成物。

【請求項3】 (G)成分が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、芳香環を有する臭素化エポキシ樹脂からなる群より選ばれる請求項1及び2記載の接着性組成物。

【請求項4】 上記(A)～(F)成分に(H)分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する分子量1000以下の有機化合物を少なくとも1種加えた請求項1～3記載の接着性組成物。

【請求項5】 (A)成分が、イソブチレン系重合体である請求項1～4記載の接着性組成物。

【請求項6】 (A)成分が、分子鎖末端にヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する重合体である請求項1～5記載の接着性組成物

【請求項7】 (B)成分が、平均して1分子中に少なくとも2個を越えるケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンである請求項1～6記載の接着性組成物。

【請求項8】 (D)成分の配合量が(A)成分100重量部に対して0.5～100重量部であり、(E)成分の配合量が(D)成分100重量部に対して0.1重量部以上であり、また(F)成分の配合量が(D)成分100重量部に対して1～100重量部である請求項1～7記載の接着性組成物。

【請求項9】 (D)成分の配合量が(A)成分100重量部に対して0.5～100重量部であり、(E)成分の配合量が(D)成分と(G)成分とを合わせたものの100重量部に対して0.1重量部以上であり、また(F)成分の配合量が(D)成分と(G)成分とを合わせた物もの100重量部に対して1～100重量部である請求項2～7記載の接着性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は接着性組成物に関し、さらに詳しくは、未硬化状態では液状であり、かつ硬化後には各種基材、特にポリカーボネートやエポキシ樹脂等のプラスチック基材に対しても100℃以下の温度で硬化し、良好な接着性を示す耐久性に優れた接着性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】飽和炭化水素系重合体をベースとした液状ゴムは、従来から知られている炭素-炭素二重結合を有する液状ポリブタジエンやポリイソブレンに比較し、耐熱性や耐候性といった耐久性が優れることから幅広い用途への展開が期待される。中でもヒドロシリル化反応による炭素-ケイ素結合の生成を架橋に利用した付加型硬化系は、シリコンで古くから実績を蓄積しているように、硬化時にアウトガスが出ない、各種耐久性に優れる、硬化速度を幅広い範囲で制御できるとともに、高温で数十秒レベルでの硬化も可能であるなどの特徴を有しており、従来のウレタン架橋や硫黄加硫などに比較し、その使用形態も幅広く展開できる。その期待される用途としてはシート、チューブ、ガasket等の各種ゴム成形体のほか、電気電子分野を中心に使用されるポッティング材やコーティング材等の封止材、各種分野で使用される粘着剤や接着剤などが挙げられる。

【0003】しかし一般に、液状ゴム自体では接着性を発現させることは困難であり、特に接着性が求められる用途への適用にあたっては何らかの接着性付与技術が必要とされる。このような液状ゴムへの接着性付与技術としては、例えば特開平4-185687に示されているような、シランカップリング剤の添加が挙げられる。また、特開平9-316293ではシランカップリング剤に加え有機アルミニウム化合物および/あるいは有機チタン化合物を添加することにより、さらに特開平10-204222では該組成物に多価アルコキシシランおよび/またはその縮合体を加えることにより耐久接着性を改善した硬化性組成物が示されている。さらにエポキシ樹脂を用いた系における接着技術としては、エポキシ樹脂/非アミン系エポキシ樹脂用硬化剤を加えることにより十分な機械特性と接着性を兼ね備えた硬化性組成物が得られることが、特開平6-200123に示されている。

【0004】しかしながら、いずれの組成物においても硬化温度が高い場合(すなわち120℃以上の場合)においては接着性が発現するものの、100℃以下、例えば80℃以下の硬化温度で硬化させた物については接着性が確保できていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる課題に取り組み、100℃以下、例えば80℃といった比較的低い硬化温度においてもポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂等のプラスチック基材に対する良好な接着性を示し得る接着性組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ヒドロシリル化反応を架橋反応として利用した飽和炭化水素系重合体をベースとした液状ゴム組成物への接着性発現にあたって、エポキシ樹脂の接着性発現機能に着目したものであ

る。具体的には、エポキシ樹脂、アルミキレート化合物、加水分解性ケイ素基を有する化合物等からなる組成物において、ある特定のエポキシ樹脂を用いることにより、接着性に関する上記の目的を達成し得ることを見出した。

【0007】すなわち、本発明は、(A) 平均して1分子中に少なくとも1、2個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する数平均分子量2000~3000の飽和炭化水素系重合体、(B) 平均して1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有する有機ケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) 環式脂肪族エポキシ樹脂、(E) アルミキレート化合物、(F) 加水分解性ケイ素基を有する化合物からなる接着性組成物に関するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に用いる(A)成分は、分子中に少なくともヒドロシリル化反応可能な1個のアルケニル基を有するイソブチレン系重合体である。ここで、イソブチレン系重合体とは、アルケニル基を除く主鎖を構成する繰り返し単位が主にイソブチレンから構成されるものを意味し、主鎖中に芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体を意味する概念である。また、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素2重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基が挙げられる。本発明においては、(A)成分は、1分子中にアルケニル基を1~10個有していることが好ましく、1~5個有することがさらに好ましい。さらに、本発明における(A)成分は、上記ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を重合体末端に有していることが望ましい。このようにアルケニル基が重合体末端にあるときは、最終的に形成される硬化物の有効網目鎖量が多くなり、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

【0009】前記イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50%（重量%、以下同様）以下、更に好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下の範囲で含有してもよい。

【0010】このような単量体成分としては、例えば炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合体成分の具体例としては、例えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテ

ン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-ヘキセニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、 β -ビネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0011】また、本発明中(A)成分として用いるイソブチレン系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソプレンのようなポリエン化合物のごとき重合後2重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10%以下、さらに好ましくは2%以下の範囲で含有させてもよい。

【0012】前記イソブチレン系重合体の数平均分子量（GPC法により得る。ポリスチレン換算値。）は通常5000以下であり、500~3000程度であるのが好ましく、特に500~2000程度であるのが、重合体が液状物であって流動性を有するため取り扱いやすいという点から好ましい。

【0013】また、本発明の(A)成分の製造方法としては、特開平3-152164や特開平7-304909各公報に開示されているような、水酸基などの官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を反応させて重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。またハロゲン原子を有する重合体に不飽和基を導入するのにアルケニルフェニルエーテルとフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下アリルトリメチルシランなどと置換反応を行う方法、種々のフェノール類とフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入方法を併用する方法などが挙げられる。さらに米国特許第4316973号、特開昭63-105005号公報、特開平4-288309号公報に開示されているような単量体の重合時に不飽和基を導入する方法も可能である。

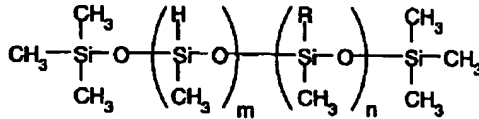
【0014】本発明の(B)成分は硬化剤として用いるものであるが、分子内に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有するものであれば、従来公知のものを制限なく使用することができる。ここで、ヒドロシリル基1個とはSiH基1個をさす。従って、一つのケイ素原子に水素原子が2個結合している場合はヒドロシリル基2個と計算する。

5

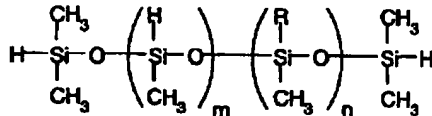
【0015】(B)成分として好ましいものとしては、例えばオルガノヒドロジェンポリシロキサンが挙げられる。ここで言うオルガノヒドロジェンポリシロキサンとは、Si原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するポリシロキサンを指し、その構造について具体的に示すと、

【0016】

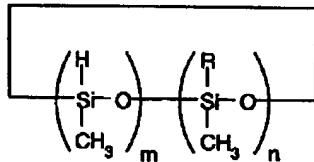
【化1】



($2 \leq m-n \leq 50$, $2 < m$, $0 \leq n$, Rは炭素数が2~2000の炭化水素基。)



($0 < m-n \leq 50$, $0 < m$, $0 \leq n$, Rは炭素数が2~2000の炭化水素基。)



($3 \leq m-n \leq 20$, $2 < m \leq 19$, $0 \leq n < 18$, Rは炭素数が2~2000の炭化水素基。)

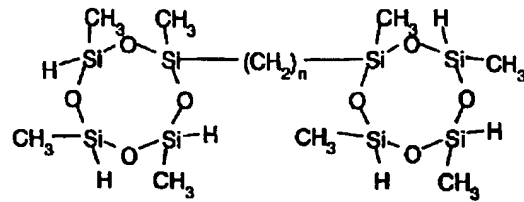
などで示される鎖状、環状のものが挙げられる。式中、m, nは共に整数で、Rは炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。

【0017】上記の各種オルガノヒドロジェンポリシロキサンの中でも、本発明の(A)成分の飽和炭化水素系重合体等との相溶性が比較的良好であるという理由から、特に下記のものが好ましい。

【0018】

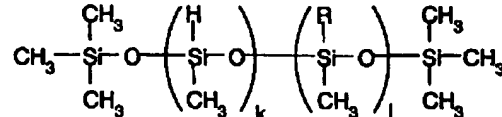
【化2】

6



(6 ≤ n)

10



(2 < k < 40, 0 < l < 38)

また、ここでRは炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基であるが、各種有機重合体に対する相溶性、さらにヒドロシリル基の反応性も考慮すれば、特に飽和炭化水素基などが好ましい。またRとしては、炭素数1~20の炭化水素基が好ましい。

20 【0019】またこれら(B)成分に含まれるヒドロシリル基の個数については少なくとも1分子中に2個あればよいが、2~30個が好ましく、2~15個であるのがさらに好ましい。本発明の組成物をヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと、硬化が遅く硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の個数が30より多くなると、(B)成分である硬化剤の安定性が悪くなる傾向があり、その上硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、ポイドやクラックの原因となることがある。

30 【0020】本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒については、従来公知のものを特に制限なく使用することができる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体（例えば、 $\text{Pt}_n(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_2]_n$ ）；白金-ホスフィン錯体（例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$ ）；白金-ホスファイト錯体（例えば、 $\text{Pt}(\text{P}(\text{OPh})_2)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{P}(\text{OBu})_2)_4$ 、(式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n, mは整数を表す)、 $\text{Pt}(\text{acac})_3$ が挙げられ、またAshbyらの米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoureuxらの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。

【0021】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、

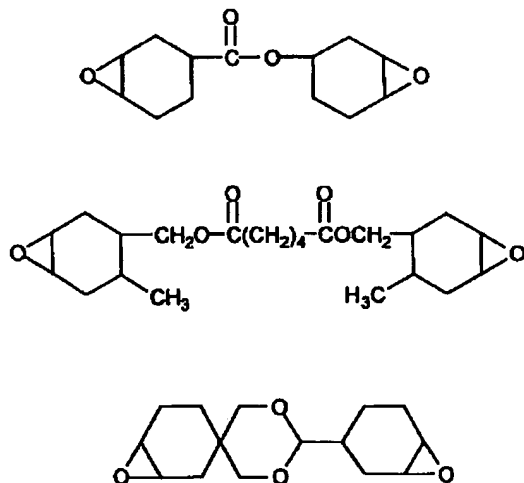
$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $\text{Pt}(\text{acac})_3$ 等が好ましい。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまふ場合があるので 10^{-1} モル以上用いない方がよい。

【0022】本発明においては、貴金属触媒を用いたアルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化性組成物が硬化するので、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行う上で好都合である。

【0023】本発明の(D)成分である環式脂肪族エポキシ樹脂は、環状の脂肪族基及びエポキシ基を有する化合物よりなる樹脂を表すものである。環式脂肪族エポキシ樹脂は、(E)アルミキレート化合物、(F)加水分解性ケイ素基を有する化合物の存在下では、他のエポキシ樹脂に比べて特異的に速く硬化することが出来る。このような(D)成分のエポキシ樹脂としては、例えば

【0024】

【化3】



が例示される。このようなエポキシ樹脂の室温での状態は、液状であるもの、固体であるもの、また少し加熱すれば液状となるものと様々であるが、扱い上は室温で液状であるものが取り好ましい。一方、本発明の組成物はヒドロシリル化反応を架橋反応に利用しているため、このヒドロシリル化反応を大きく阻害し得るエポキシ樹脂の使用は避けなければならない。ヒドロシリル化反応は不純物により阻害を受け得るため、使用にあたってはあらかじめ阻害の有無、程度を確認する必要がある。また、その使用量は(A)成分100重量部に対して0、

5重量部に満たない場合では十分な接着性が発現しないことが多く、100重量部を越えると弾性率が高くなり過ぎ、ゴムのな性質を有さないことが多いため、(D)成分の添加量は(A)成分100重量部に対して0.5～100重量部であることが好ましい。

【0025】本発明の(E)成分であるアルミキレート化合物は、アルミニウム錯体を表し、キレート錯体であることが好ましい。(E)成分は、(F)成分との組み合わせにより(D)成分であるエポキシ樹脂の硬化を促進するための触媒である。このような(E)成分としては、例えばアルミニウムイソプロピレート、アルミニウムsec-ブチレート、アルミニウムtert-ブチレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセート)、トリスヘキサフルオロアセチルアセトナートアルミニウム、トリスエチルアセトアセートアルミニウムトリス(n-プロピルアセトアセート)アルミニウム、トリス(iso-プロピルアセトアセート)アルミニウム、トリス(n-ブチルアセトアセート)アルミニウム、トリスサリチルアルデヒドアルミニウム、トリス(2-エトキシカルボニルフェノール)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウムなどが挙げられる。また、その使用量が本発明の組成物に含有されるエポキシ樹脂100重量部に対して0.1重量部に満たない場合には該エポキシ樹脂の硬化が不十分となり十分な接着性が発現しない傾向があるため、エポキシ樹脂100重量部に対して0.1重量部以上使用することが好ましい。

【0026】本発明の(F)成分は、加水分解性ケイ素基を有する化合物であって本発明の(B)成分を除くものである。(F)成分は、(E)成分のアルミキレート化合物との併用において(D)成分のエポキシ樹脂を硬化させる触媒として作用するものと考えられる。本発明における加水分解性ケイ素基とは、加水分解可能な置換基が結合したケイ素原子を表し、加水分解可能な置換基としては、例えばアルコキシ基、アシロキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基又は水酸基を挙げることができる。

【0027】このような(F)成分としては、例えばジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、ジフェニルビニルエトキシシランなどのアルコキシシラン化合物、ジフェニルジシラノール、ジフェニルメチルシラノール、トリメチルシラノール、トリフェニルシラノールなどのアルキルシラノール化合物などが挙げられる。また、その使用量は本発明の組成物に含有されるエポキシ樹脂100重量部に対して1重量部に満たない場合は該エポキシ樹脂の硬化が不十分となり十分な接

着性が発現しない傾向があり、また100重量部を越えると(F)成分自体のブリードアウト等の問題が生じることが多いので、その使用量はエポキシ樹脂100重量部に対して1~100重量部であることが好ましい。

【0028】本発明の(G)成分である環式脂肪族エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型樹脂、芳香環を有する臭素化エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂が例示される。中でも接着強度の点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、芳香環を有する臭素化エポキシ樹脂であることが好ましい。また、その使用量は(D)成分との合計が(A)成分100重量部に対して0.5~100重量部であることが好ましい。

【0029】また、本発明の(H)成分である分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する分子量1000以下の有機化合物とは、本発明の組成物の作業性を改善するために使用される反応性希釈剤であり、硬化後は硬化物の中に硬化剤との化学結合により取り込まれるものである。(H)成分の具体例としては、アルケニル基を1個有するものとして：C6~C20、好ましくはC8~C18の α -オレフィン、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンダイマー、アリルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサンなど、アルケニル基を2個有するものとして：テトラメチルジビニルシロキサン、ビスフェノールAアリルエーテル、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、1,9-ノナンジオールジアリルエーテル、1,9-ノナンジオールジメタクリレートなど、アルケニル基を3個有するものとして：トリメチルトリビニルシクロシロキサン、トリメリット酸トリアリル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、1,2,4-トリビニルシクロシロキサン、アルケニル基を4個有するものとしてテトラメチルトetraビニルシクロシロキサンなど、アルケニル基をそれ以上に有するものとして1,2-ポリブタジエンオリゴマーなどが挙げられる。

【0030】さらに本発明の硬化性組成物の保存安定性を改良する目的で、保存安定性改良剤を使用することができる。この保存安定性改良剤は、本発明の(B)成分の保存安定剤として知られている通常の安定剤であり、所期の目的を達成するものであれば従来公知のものを特に制限無く使用できる。具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾ

チアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンダイカルボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキシレート、BHT、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、エチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレエート、ジエチルフマレート、ジエチルマレエート、ジメチルマレエート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン等が挙げられる。

【0031】また、本発明の硬化性組成物には、流動性を改善する目的で一般的に使用されている可塑剤を使用することもできる。但し、使用に当たっては、本発明の組成物の硬化反応であるヒドロシリル化反応への阻害の有無、(A)成分との相溶性を考慮する必要がある。これらの点から、例えばポリブテン、水添ポリブテン、 α -メチルスチレンオリゴマー、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタックチックポリプロピレン、ポリ(α -オレフィン)等の炭化水素系可塑剤が好適なものとして挙げられる。その中でも好ましくは不飽和結合を含まない水添ポリブテン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタックチックポリプロピレン、ポリ(α -オレフィン)が好ましい。

【0032】また、本発明の硬化性組成物には、流動性を損なわない範囲でその他の充填剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤等を適宜添加することができる。この充填剤の具体例としては、例えばヒュームドシリカや湿式シリカ、熔融シリカ、結晶シリカ等のケイ酸、重質炭酸カルシウムや軽質炭酸カルシウム、タルク、カーボンブラック等の各種無機フィラーが挙げられる。但し、これらの使用にあたっては可塑剤と同様に、ヒドロシリル化反応への阻害の有無を考慮しなければならない。

【0033】本発明の硬化性組成物を作製するにあたっては、通常使用される各種混合装置が使用できる。無機フィラーをはじめとする組成物中に溶解しない成分を添加する場合には、2軸ミキサーやロール等のようにせん断をかけながら均一に分散できるような方法により混合することが有効である。

【0034】このようにして得られる組成物を使用するにあたっては、各種成型加工方法を利用できる。組成物の粘度に応じてディッピングやコーティング、ポットティング、また液状シリコンで開発された液状射出成型、あるいはプレス成型、押し出し成型等の各種成形加工方法を使い分けることが好ましい。組成物の硬化反応の条件には特に制限はないが、常温でのポットライフを確保するためには加熱してから硬化することが好ましい。硬

化条件は(C)成分であるヒドロシリル化触媒と、貯蔵安定性改良剤の添加量により幅広い範囲で設定が可能であるが、ヒドロシリル化触媒は高価であるため、硬化時間を短くするには温度を高く設定することが好ましい。本発明では、特にポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂などのプラスチック基材に対する接着性を確保することを目的としており、100℃以下、例えば80℃、2時間の加熱条件でも十分な物性を発現し得るよう設定が可能である。

【0035】以下に実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明する。

【0036】

【実施例】本実施例に示す化合物Aの分子量及び末端官能基数は、GPC、¹H-NMRで測定した。

*

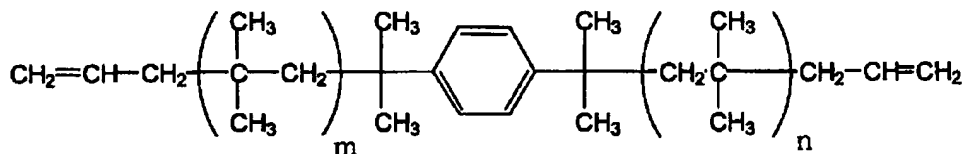
| 分析項目 | 測定方法 | 測定値 |
|-------------|--------------------|-------|
| 数平均分子量(Mn) | GPC | 5,400 |
| 重量平均分子量(Mw) | GPC | 7,200 |
| 分散度 | GPC | 1.3 |
| 末端官能基数 | ¹ H-NMR | 1.9 |

注1) GPC測定はポリスチレン換算

注2) ¹H-NMR測定による末端官能基数は、開始剤残基に対する末端官能基数を示す。

【0039】

※ ※【化4】



: 化合物A

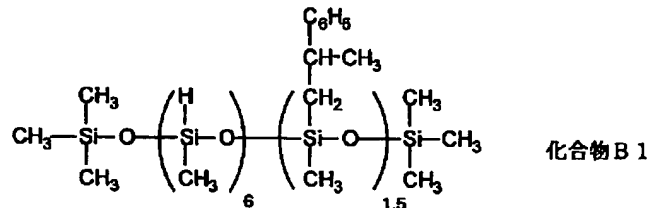
(m, nは整数)

に酸化防止剤としてMARK AO-50(旭電化工業(株))を(A)成分100重量部に対して1重量部を加え、50℃に加熱し溶解させた。次に下記に構造を示す(B)成分★

★分である化合物B1、

【0040】

【化5】



を(A)成分のアルケニル基量と(B)成分中のSi-H基量の比が1:2となるように秤量し混合した。続けて(D)成分である環式脂肪族エポキシ樹脂のエピコート171(油化シェルエポキシ(株)製)、(E)成分であるALCH(川研ファインケミカル(株)製)、(F)成分であるKBM-202SS(信越化学工業(株)製)を(A)成分100重量部に対してそれぞれ10重量部、1重量部、4重量部秤量し、手混ぜにて混合した。更に保存安定性改良剤としてジメチルマレート

50

を白金に対し30モル当量及び(C)成分の触媒として

* GPC分析: システム; Waters社製システム(ポンプ600E、示差屈折計401)、カラム; 昭和電気(株)Shodex K-804、移動相; クロロホルム、数平均分子量などはポリスチレン換算で表す。

【0037】¹H-NMR: Varian社製 Gemini-300、測定溶媒; 四塩化炭素/重アセトン混合溶媒

接着性評価にはJIS K 6850記載の基盤目試験を採用した。

実施例1

特開昭63-105005号公報により合成した下記に構造を示す(A)成分である化合物A(分析値は表1に示す)

【0038】

【表1】

ビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金錯体触媒(8.3×10⁻¹mmol/μl、キシレン溶液)を白金が(A)成分のアルケニル基量のモル数に対して5×10⁻⁴当量になるように秤量し、均一に混合した。次に、真空脱泡攪拌装置(シーテック(株)製)で10分間脱泡を行った。この配合物を、ポリカーボネート基材及びガラスエポキシ基材に塗布し、熱風乾燥機中で80℃、1時間加熱硬化させた。得られたサンプルをJIS K 6850に従い基盤目試験により接着性の評価を行った。配合を表2に、

結果を表3に示す。

実施例2

(D)成分としてエポコート171を(A)成分100重量部に対して5重量部、(G)成分としてビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポコート825(油化シェルエポキシ(株))を5重量部使用した以外は実施例1と同様に行い、接着性の評価を行った。配合を表2に、結果を表3に示す。

比較例1~3

(D)成分の代わりに比較例1ではフェノールノボラック*10

*ク型エポキシ樹脂のエピコート152(油化シェルエポキシ(株))、比較例2ではエポコート825、比較例3ではグリシジルエステル型エポキシ樹脂のエピコート871(油化シェルエポキシ(株))を(A)成分100重量部に対してそれぞれ10重量部使用した以外は実施例1と同様に行い、接着性の評価を行った。配合を表2に、結果を表3に示す。

【0041】

【表2】

| | | | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|----------|--------------------------|----|------|------|------|------|------|
| (A)成分 | 化合物A | g | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| (B)成分 | 化合物B1 | g | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| (D)成分 | エポコート171 ¹⁾ | g | 10 | 5 | | | |
| (G)成分 | エポコート825 ¹⁾ | g | | 5 | | 10 | |
| | エポコート152 ¹⁾ | g | | | 10 | | |
| | エポコート871 ¹⁾ | g | | | | | 10 |
| (E)成分 | ALCH ²⁾ | g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| (F)成分 | KBM-202SS ³⁾ | g | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 酸化防止剤 | MARK AO-50 ⁴⁾ | g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| (C)成分 | 白金触媒 ⁵⁾ | μl | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 保存安定性改良剤 | ジメチルマレート | μl | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |

1)油化シェルエポキシ(株)

2)川研ファインケミカル(株)

3)信越化学工業(株)

4)旭電化工業(株)

5)白金3wt%キシレン溶液

【0042】

※ ※【表3】

| | | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|------------|----|------|------|------|------|------|
| ポリカーボネート基材 | 点数 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| ガラスエポキシ基材 | 点数 | 10 | 10 | 10 | 2 | 0 |

実施例3

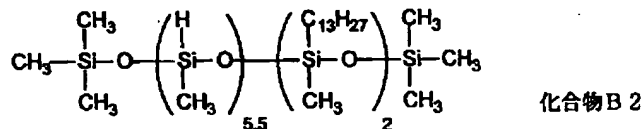
(A)成分として化合物Aに、(H)成分としてリニアレン18(出光石油化学(株)製)、ネオアリルP-30M(ダイソー(株)製)を(A)成分100重量部に対しそれぞれ35重量部、15重量部を加え混合する。

次に酸化防止剤としてMARK AO-50、を(A)成分100★

★重量部に対して1重量部を加え、50℃に加熱し溶解させた。さらに下記に構造を示す(B)成分である化合物B2、

【0043】

【化6】



を(A)成分のアルケニル基量と(B)成分中のSi-H基量の比が1:2となるように秤量し混合した。続けて(D)成分であるアラルタイトCY177(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製)、(E)成分であるALCH、(F)成分であるKBM-202SSを(A)成分100重量部に対してそれぞれ10重量部、1重量部、4重量部秤量し、手混ぜにて混合した。更に保存安定性改良剤としてジメチルマレートを白金に対し30モル当量及び(C)成分の触媒としてビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金錯体触媒(8.3×10⁻³mmol/μl、キ

シレン溶液)を白金が(A)成分のアルケニル基量のモル数に対して5×10⁻⁴当量になるように秤量し、均一に混合した。次に、真空脱泡攪拌装置(シーテック(株)製)で10分間脱泡を行った。この配合物を、ポリカーボネート基材及びガラスエポキシ基材に塗布し、熱風乾燥機中で80℃、30分加熱硬化させた。得られたサンプルをJISK 6850に従い基盤目試験により接着性の評価を行った。配合を表4に、結果を表5に示す。

比較例4

(D)成分の代わりにエポコート825を使用した以外

は実施例3と同様に行い、接着性の評価を行った。配合を表4に、結果を表5に示す。

【0044】

【表4】

| | | | 実施例3 | 比較例4 |
|----------|---------------------------|----|------|------|
| (A)成分 | 化合物A | g | 100 | 100 |
| (B)成分 | 化合物B2 | g | 71 | 71 |
| (H)成分 | リニアレン18 ¹⁾ | g | 35 | 35 |
| | ネオアリルP-30M ²⁾ | g | 15 | 15 |
| (D)成分 | アラルダイトCY177 ³⁾ | g | 10 | |
| (G)成分 | エポコート826 ⁴⁾ | g | | 10 |
| (E)成分 | ALCH ⁵⁾ | g | 1 | 1 |
| (F)成分 | KBM-202SS ⁶⁾ | g | 4 | 4 |
| 酸化防止剤 | MARK AO-50 ⁷⁾ | g | 1 | 1 |
| (C)成分 | 白金粉末 ⁸⁾ | μl | 100 | 100 |
| 保存安定性改良剤 | ジメチルマレート | μl | 0.08 | 0.08 |

1) 出光石油化学(株)

2) ダイソー(株)

3) ティバースペシャルティケミカルズ

4) 油化シェルエポキシ(株)

5) 川研フラインケミカル(株)

6) 信越化学工業(株)

7) 旭電化工業(株)

8) 白金3wt%キシレン溶液

【0045】

【表5】

| | | 実施例3 | 比較例4 |
|------------|----|------|------|
| ポリカーボネート基材 | 点数 | 10 | 0 |
| ガラスエポキシ基材 | 点数 | 10 | 0 |

* 表3及び表5の結果より、本発明における接着性組成物は、80℃2時間、あるいは30分の加熱条件のによっても、接着性が困難とされるポリカーボネートなどの基材に対する接着性を確保し得ることが明らかである。

【0046】

【発明の効果】本発明によって得られる接着性組成物は、未硬化状態では液状であり各種成形加工方法に適用し得るとともに、硬化状態では耐久性に優れるものであり、従来より困難とされていた各種基材、特にポリカーボネートやエポキシ樹脂等のプラスチック基材に対しても100℃以下の比較的低い温度において硬化可能な、接着性の良好な接着性組成物である。

【0047】本発明の接着性組成物は、ベース樹脂として飽和炭化水素系重合体から構成されるため、耐熱性、耐候性、耐薬品性に優れるほか、特にイソブチレン系重合体を用いた場合には、低透湿性、低気体透過性、高振動吸収性も併せ持つことができ、例えば電気絶縁材料として各種電気・電子部品の封止材料としての応用も期待できる。

*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C09J 163/00

183/04

識別記号

F I

C09J 163/00

183/04

ターマード (参考)

Fターム(参考) 4J002 BB181 CD023 CD054 CD064

CD074 CD084 CD124 CD134

CP042 DA116 DD046 DD076

EA019 EA049 EC077 EE047

EG047 EH079 EW066 EW136

EX038 EX048 FD157 FD158

FD206 GJ01

4J040 DA141 DA142 EC061 EC062

EC151 EC152 EC261 EC262

EC281 EC282 EK041 EK042

GA02 HA096 HB07 HB20

HD30 HD32 HD36 HD37 HD41

KA14 LA01 MA10